

<p>2000-099354/09 A96 D21 E19 WELA 1998.06.26 WELLA AG *EP 966950-A2 1998.06.26 1998-1028643(+1998DE-1028643) (1999.12.29) A61K 7/11, 7/50 Single phase, foamed hair treatment composition providing a pomade effect (Ger) C2000-029013 R(AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI) Addnl. Data: IRRGANG B, KARLEN T 1999.06.04 1999EP-110739</p>	<p>A(12-V4A) D(8-B3) E(7-A2D, 7-A2H, 10-A7, 10- A9B8, 10-B2D8, 10-B2E, 10-C4D3, 10-C4F, 10-D3, 10-E4G, 10-E4J, 10-E4K, 10-E4M) composition which may be foamed with a mechanical device. USE The composition and device provide a foam which can be applied to the hair to give a pomade effect which provides strength and gloss to the hair.</p>
<p>NOVELTY - A hair treatment composition comprises (A) a single phase composition containing (a1) at least 1 anionic, carboxylate- group containing surfactant and (a2) at least 1 nonionic emulsifier, in combination with (B) a device for foaming composition (A). DETAILED DESCRIPTION A hair treatment composition comprises (A) a single phase composition containing (a1) at least 1 anionic, carboxylate-group containing surfactant and (a2) at least 1 nonionic emulsifier, in combination with (B) a device for foaming composition (A). An INDEPENDENT CLAIM is included for the use of a carboxylate- containing surfactant for the production of a transparent, single-phase</p>	<p>ADVANTAGE The compositions avoid the problems of prior art formulations such as poor spreadability on hair, heavy loading of the hair, poor washing out properties and phase separation of the product. The amount of post-foaming on working into the hair is considerably reduced. (12ppDwgNo.0/0) EP 966950-A</p>

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 966 950 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
29.12.1999 Patentblatt 1999/52

(51) Int. Cl.⁶: **A61K 7/11**, **A61K 7/50**

(21) Anmeldenummer: 99110739.2

(22) Anmeldetag: 04.06.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 26.06.1998 DE 19828643

(71) Anmelder:
**Wella Aktiengesellschaft
64274 Darmstadt (DE)**

(72) Erfinder:
• Irrgang, Bernhard Dr.
1713 St. Anton (CH)
• Karlen, Thomas Dr.
3013 Bern (CH)

(54) **Einphasiges, schaumförmiges Haarbehandlungsmittel zur Erzielung eines Pomadeneffektes**

(57) Es wird ein Mittel zur Haarbehandlung beschrieben, bestehend aus

(A) einer einphasigen Zusammensetzung enthaltend

(a1) mindestens ein anionisches, eine Carboxylatgruppe enthaltendes Tensid und

(a2) mindestens einen nichtionischen Emulgator in Kombination mit

(B) einer Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung (A).

Das Mittel läßt sich auch ohne Treibgas ausgezeichnet verschäumen und läßt sich ohne störendes Nachschäumen gut in das Haar einarbeiten. Es verleiht der Frisur eine gute Formbarkeit, einen langanhaltenden Glanz und einen langanhaltenden weichen Griff.

EP 0 966 950 A2

Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein einphasiges, schaumförmiges Haarbehandlungsmittel zur Erzielung eines Pomadeneffektes, insbesondere zur Erzielung von Festigung und Glanz der behandelten Haare.

[0002] Schon seit langem beschäftigt sich die Forschung auf dem Gebiet der Haarbehandlungsmittel mit Zubereitungen in Form von Pomaden, welche zur erleichterten Formgebung und zur Erhöhung des Glanzes und des Haltes der Frisur dienen. Die Darreichungsform von Pomaden beschränkt sich üblicherweise weitgehend auf nichttransparente Massen in Form von cremeartigen Emulsionen oder Gelen. Diese Darreichungsformen führen oft zu einer schlechten Verteilbarkeit der Masse auf dem Haar, wodurch die Frisurerstellung erschwert wird, insbesondere wenn nur kleine Haarpartien mit dem Mittel behandelt werden sollen.

[0003] Die zur Erzielung eines Pomadeneffektes, das heißt zur gleichzeitigen Erzielung von intensivem Glanz und Halt verwendeten herkömmlichen Produkte weisen üblicherweise einen hohen Anteil an wasserunlöslichen Stoffen wie z.B. Fettkörpern auf. Durch diese Fettkörper wird aber das Haar stark belastet und das Mittel ist nur schwer durch Shampooieren rückstandslos wieder zu entfernen. Außerdem besteht bei derartigen Produkten das Problem der unerwünschten Separierung von Wasser- und Fettstoffphase.

[0004] Eine verbesserte Applikationsmöglichkeit bietet sich dadurch an, daß die Pomade in Form eines Schaums auf das Haar aufgetragen wird, der beim Einarbeiten in das Haar beziehungsweise beim Erstellen der Frisur zusammenbricht.

[0005] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Mittel zur Verfügung zu stellen, mit welchem ein intensiver Pomadeneffekt erzielt werden kann, wobei die für klassische Pomaden typischen negativen Eigenschaften wie z.B. schlechte Verteilbarkeit auf dem Haar, starke Belastung der Haare, schlechte Auswaschbarkeit der Haare und Phasenauftrennung des Produktes nach Möglichkeit vermieden werden sollen.

[0006] Niedrig- bis mittelviskose Massen mit den fachlichen Eigenschaften einer Pomade können mit Hilfe eines Aerosol-Schaums appliziert werden. Der Vorteil eines treibgashaltigen Aerosol-Produktes ist die sehr einfache Erzeugung von Schaum auch mit geringen Mengen an nur schwach schäumenden Inhaltsstoffen. Nachteilig ist jedoch, daß sich das schwierige Problem stellt, zur Konfektionierung als einphasiges Produkt das Treibgas in der wässrigen Phase zu stabilisieren. Eine Phasenseparation kann außer der ästhetischen Einheit des Produktes die fachlichen Eigenschaften verändern. Soll das Aerosolprodukt in einer transparenten Verpackung enthalten sein, so kommt als Verpackungsmaterial im wesentlichen nur Glas in Betracht. Die Verpackung eines Aerosolproduktes in einer Glasverpackung stellt aber ein potentiellies Sicherheitsrisiko dar.

[0007] Die Verschäumung ohne Treibgas gelingt einfacherweise durch Verwendung von stark schäumenden Tensiden aus der Klasse der Aniontenside, Amphotenside oder nichtionischer Tenside. Der Nachteil bei der Verwendung dieser Tenside in Konzentrationen, welche für eine zu verschäumende Pomadengrundlage notwendig sind, liegt darin, daß bei der Einarbeitung ins Haar der Schaum nicht zusammenbricht, sondern daß vielmehr ein Nachschäumen, vergleichbar mit einem Shampoo, auf dem Haar stattfindet, was für die Applikation einer Pomade unerwünscht ist. Zudem sind Pomadenmassen, welche größere Anteile an diesen Tensiden enthalten, zu viskos, um problemlos ohne Hilfe von Treibgas eine gute Verschäumbarkeit zu gewährleisten. Eine Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln führt zwar zu einer Erniedrigung der Viskosität, bringt aber auch eine drastische Verschlechterung der Verschäumbarkeit mit sich. Wenn mit Wasser verdünnt wird, bis eine leicht zu verschäumende Viskosität der Masse erreicht ist, führt dies zu einer Verschlechterung des Pomadeneffektes.

[0008] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Mittel zur Haarbehandlung bestehend aus

(A) einer einphasigen Zusammensetzung enthaltend

- (a1) mindestens ein anionisches, eine Carboxylatgruppe enthaltendes Tensid und
- (a2) mindestens einen nichtionischen Emulgator in Kombination mit

(B) einer Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung (A).

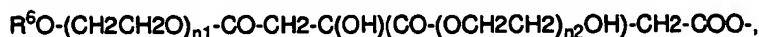
[0009] Das Mittel läßt sich auch ohne Treibgas ausgezeichnet verschäumen und läßt sich ohne störendes Nachschäumen gut in das Haar einarbeiten. Es verleiht der Frisur eine gute Formbarkeit, einen langanhaltenden Glanz und einen langanhaltenden weichen Griff.

[0010] Das eine Carboxylatgruppe enthaltende Tensid ist vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt in einer Menge von 1 bis 10 Gewichtsprozent enthalten und ist insbesondere ausgewählt aus Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, carboxylierten Fettalkoholethoxylaten oder carboxylierten Fettsäureamidoethoxylaten oder deren Gemischen.

[0011] Vorzugsweise besitzt die Komponente (a1) die allgemeine Formel (I)



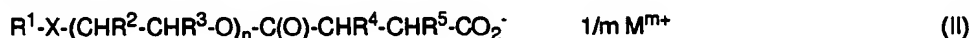
wobei -X- für -COO-, -CONH-, -O- oder -NH- steht; -Y- für eine Alkylengruppe mit vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für eine Methylengruppe steht oder -Y-CO₂⁻ für eine Sulfosuccinatgruppe steht; R¹ für eine gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit vorzugsweise 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit Hydroxygruppen substituiert sein kann oder R¹-X für eine alkoxylierte oder nichtalkoxylierte Alkylcitratgruppe steht; R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für eine Methylgruppe stehen; n den Alkoxylierungsgrad bedeutet, der zwischen 0 und 20, vorzugsweise zwischen 0 und 10 liegt; M für ein oder mehrere, die negativen Ladungen des Anions neutralisierende Gegenionen, beispielsweise ein Metallion oder ein quaternäres Ammoniumion steht und m die Wertigkeit des Gegenions M bedeutet. Steht -Y-CO₂⁻ für eine Sulfosuccinatgruppe, so ist diese vorzugsweise von der Form -C(O)-CHR⁴-CHR⁵-CO₂⁻, wobei einer der Reste R⁴ und R⁵ Wasserstoff und der andere SO₃⁻ bedeutet. Steht R¹-X für eine alkoxylierte oder nichtalkoxylierte Alkylcitratgruppe, so ist diese vorzugsweise von der Form



wobei R⁶ für eine gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit vorzugsweise 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit Hydroxygruppen substituiert sein kann, steht und n₁ und n₂ den Alkoxylierungsgrad bedeuten, der jeweils zwischen 0 und 10, vorzugsweise zwischen 0 und 5 liegt.

[0012] Als Komponente (a1) geeignete, eine Carboxylatgruppe enthaltende Tenside sind insbesondere

- Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



wobei R², R³, n, m und M die oben angegebenen Bedeutungen haben und wobei mindestens einer der Reste R² und R³ Wasserstoff bedeutet; R¹ für eine gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit vorzugsweise 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit Hydroxygruppen substituiert sein kann, steht; -X- für -COO-, -CONH- oder -NH- steht und die Reste R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder SO₃⁻ bedeuten, wobei mindestens einer der beiden Reste Wasserstoff bedeutet.

Geeignete Sulfosuccinate sind beispielsweise bekannt unter den INCI-Bezeichnungen Disodium Ricinoleamido MEA-Sulfosuccinate, Disodium Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium PEG-4 Cocamido MIPA-Sulfosuccinate, Disodium PEG-5 Laurylcitrat-sulfosuccinate, Disodium Cocamido PEG-3 Sulfosuccinate, Disodium Laneth-5 Sulfosuccinate oder Disodium Undecyleneamido MEA-Sulfosuccinate. Ein geeignetes Sulfosuccinamat ist beispielsweise bekannt unter der INCI-Bezeichnung Disodium Tallow Sulfosuccinamate.

- Alkylcitrate der allgemeinen Formel (III)



wobei m und M die oben angegebenen Bedeutungen haben; R⁶ für eine gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit vorzugsweise 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit Hydroxygruppen substituiert sein kann, steht; die Reste R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder SO₃⁻ bedeuten, wobei mindestens einer der beiden Reste Wasserstoff bedeutet und n₁, n₂ und n₃ den Alkoxylierungsgrad bedeuten, der jeweils zwischen 0 und 10, vorzugsweise zwischen 0 und 5 liegt.

Ein geeignetes Alkylcitrat-Sulfosuccinat ist beispielsweise bekannt unter der INCI-Bezeichnung Disodium PEG-10 Laurylcitrat-sulfosuccinate oder Disodium PEG-5 Laurylcitrate Sulfosuccinate (REWOPOL[®] SB CS 50 der Firma Witco Surfactants GmbH, Deutschland).

- Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



wobei n, m und M die oben angegebenen Bedeutungen haben; R¹ für eine gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit vorzugsweise 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit Hydroxygruppen substituiert sein kann, steht und -X- für -COO-, -CONH- oder -O- steht, insbesondere carboxylierte Fettalkoho-

lethoxylate und Fettsäureamidethoxylate.

Ein geeignetes carboxyliertes Fettalkoholethoxylat ist beispielsweise bekannt unter der INCI-Bezeichnung Sodium Laureth-13 Carboxylat.

5 [0013] Beispiele geeigneter carboxylierter Fettalkoholethoxylate oder Fettsäureamidethoxylate sind Akypo Soft®-Typen der Firma Chem-Y, Miranate® LEC oder Sandopan® LS-24 (INCI: Natrium Laureth-13 Carboxylat) der Firma Rhone Poulenc oder der Firma Clariant.

[0014] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines anionischen, eine Carboxylatgruppe enthaltenden Tensids zur Herstellung einer transparenten, einphasigen, mittels einer mechanischen Vorrichtung verschäumbaren Zusammensetzung, wobei das eine Carboxylatgruppe enthaltende Tensid vorzugsweise ein Sulfosuccinat, ein Sulfosuccinamat, ein carboxyliertes Fettsäureamidethoxylat oder ein carboxyliertes Fettalkoholethoxylat ist, insbesondere ein eine Carboxylatgruppe enthaltendes Tensid der allgemeinen Formel (I).

[0015] Geeignete nichtionische Emulgatoren sind beispielsweise die im "International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook", 7. Auflage, Band 2 im Abschnitt "Surfactants - Emulsifying Agents" aufgeführten nichtionischen Emulgatoren. Die als Komponente a2 geeigneten nichtionischen Emulgatoren sind vorzugsweise ausgewählt aus ethoxylierten Fettsäuren mit 10 bis 26 Kohlenstoffatomen, ethoxylierten ein- oder mehrwertigen Alkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, ethoxylierten Fettalkoholen mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen, ethoxyliertem hydriertem oder nicht hydriertem Rizinusöl, Glyceridalkoxylaten, Fettsäureglyceridpolyalkylenglykolethern oder Fettsäurepartialglyceridpolyalkylenglykolethern mit jeweils weniger als 30 Alkylenglykoleinheiten wie beispielsweise Polyethylenglykol(7)-glycerylcocoat, Polyglykolamiden, Fettsäurezuckerestern, ethoxylierten Fettsäurezuckerestern und Partialglyceriden. Der Ethoxylierungsgrad von ethoxylierten Tensiden beträgt üblicherweise von 1 bis 400 und ist vorzugsweise größer als 3.

[0016] Geeignete ethoxylierte Fettsäuren sind beispielsweise Polyethylenglykol(75)-laurat, Polyethylenglykol(90)-stearat, Polyethylenglykol(120)-stearat, Polyethylenglykol(120)-propylenglykolstearat, Polyethylenglykol(150)-dilaurat oder Polyethylenglykol(175)-distearat.

25 [0017] Geeignete ethoxylierte Fettsäurezuckerester sind zum Beispiel ethoxylierte Sorbitanfettsäureester oder Polyethylenglykol(120)-methylglucosediolat.

[0018] Bei den Partialglyceriden kann es sich um Mono- oder Diglyceride oder um Mischungen aus Mono- und Diglyceriden handeln. Beispiele für geeignete Verbindungen sind Polyethylenglykol(30)-glycerylcocoat, Polyethylenglykol(80)-glycerylcocoat, Polyethylenglykol(80)-glyceryltallowat, Polyethylenglykol(120)-glycerylstearat, Polyethylenglykol(200)-glycerylstearat, Polyethylenglykol(200)-glyceryltallowat, hydriertes Polyethylenglykol(200)-glycerylpalmitat. Besonders bevorzugt ist hydriertes Polyethylenglykol(200)-glycerylpalmitat.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform sind in dem erfindungsgemäßen Mittel nur solche Tenside und Emulgatoren enthalten, welche wasserlöslich sind, d.h. solche Tenside, die bei einem Gehalt von 1 Gewichtsprozent in Wasser bei 20°C klar löslich sind. Bevorzugt ist ferner ein Mittel, welches in transparenter, klarer, einphasiger Form und in einer transparenten Verpackung vorliegt. Als Verpackungsmaterial kommt neben Glas vorzugsweise bruchsfester, transparenter Kunststoff in Betracht.

[0020] Das Mittel wird ohne Hilfe von Treibgasen oder chemischen Treibmitteln verschäumt und als Schaum ins Haar eingearbeitet und ohne Ausspülen im Haar belassen.

40 [0021] Das erfindungsgemäße Mittel weist als Komponente (B) eine insbesondere mechanische Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung (A) auf. Unter mechanischen Schäumvorrichtungen sind solche Vorrichtungen zu verstehen, welche das Verschäumen einer Flüssigkeit ohne Verwendung eines Treibmittels ermöglichen. Als geeignete mechanische Schäumvorrichtung kann beispielsweise ein handelsüblicher Pumpschäumer verwendet werden.

[0022] Geeignete Vorrichtungen zum Verschäumen sind zum Beispiel beschrieben in der EP 0 736 462 und der darin zitierten Literatur und sind erhältlich beispielsweise von der Firma Yoshino Kogyosho Co., Ltd., Japan. Besonders bevorzugt ist der Pumpschäumer Daiwa F2 der Firma Yoshino Kogyosho.

45 [0023] In der erfindungsgemäßen Zusammensetzung (A) können desweiteren Lösungsmittel mit einem Siedepunkt unter 600 °C eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemäße Mittel mindestens einen mehrwertigen Alkohol, insbesondere einen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Propylenglykol oder Glycerin. Die Lösungsmittel liegen in einer Menge von 0,01 bis 50 Gewichtsprozent, bevorzugt in einer Menge von 2 bis 30 Gewichtsprozent vor.

[0024] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich Alkohole, insbesondere die für kosmetische Zwecke üblicherweise verwendeten niederen Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen wie zum Beispiel Ethanol oder Isopropanol enthalten in kleinen Mengen bis zu 10 Gewichtsprozent enthalten. Bevorzugt sind jedoch Mittel, welche keine Alkohole enthalten.

55 [0025] Ebenfalls enthalten sein können bei Raumtemperatur flüssige, wachsartige oder feste Polyethylenglykole oder Copolymere zwischen Ethylenglykol und Propylenglykol.

[0026] Das erfindungsgemäße Mittel kann zusätzlich wasserunlösliche Lösungsmittel enthalten, beispielsweise unverzweigte oder verzweigte Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Isopentan und cyclische Kohlenwasserstoffe wie

Cyclopentan, Cyclohexan, Paraffine sowie Isododecan. Bevorzugte Anwendungen des erfindungsgemäßen Mittels enthalten jedoch keine solchen wasserunlöslichen Zusätze.

[0027] Als weiteren zusätzlichen Bestandteil kann das erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel mindestens ein filmbildendes, haarfestigendes Polymer in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 10 Gewichtsprozent, besonders bevorzugt von 0,1 bis 8 Gewichtsprozent enthalten. Das Polymer kann synthetischen oder natürlichen Ursprungs und nichtionischer, anionischer oder amphoterer Natur sein. Die haarfestigenden Polymere können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.

[0028] Unter filmbildenden, haarfestigenden Polymeren werden erfindungsgemäß solche Polymere verstanden, die bei Anwendung in 0,1 bis 5%iger wäßriger, alkoholischer oder wäßrig-alkoholischer Lösung in der Lage sind, auf dem Haar einen Polymerfilm abzuscheiden und auf diese Weise das Haar zu festigen.

[0029] Enthalten die Polymere Säuregruppen, so können diese teilweise oder ganz mit einer geeigneten organischen oder anorganischen Base neutralisiert werden. Bevorzugte Basen sind primäre und sekundäre Amine, insbesondere Alkanolamine wie beispielsweise Aminomethylpropanol. Enthalten die Polymere basische Gruppen, so können diese teilweise oder ganz mit einer geeigneten Säure wie z.B. Ameisensäure, Pyrrolidincarbonsäure, Milchsäure usw. neutralisiert werden.

[0030] Als geeignete synthetische, nichtionische, filmbildende, haarfestigende Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel Homopolymere des Vinylpyrrolidons, Homopolymere des N-Vinylformamids, Copolymere des Vinylpyrrolidons und Dimethylaminoalkylmethacrylaten, wobei Alkyl Methyl Ethyl oder Propyl bedeuten kann, Copolymerisate aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat, Terpolymere aus Vinylpyrrolidon, Vinylacetat und Vinylpropionat, Polyacrylamide, Polyvinylalkohole, oder Polyethylenglykol/Polypropylenglykol Copolymere eingesetzt werden.

[0031] Geeignete synthetische filmbildende, anionische Polymere sind z.B. vernetzte oder unvernetzte Vinylacetat/Crotonsäure Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat Copolymere, Terpolymere aus Acrylsäure, Alkylacrylat und N-Alkylacrylamid, insbesondere Acrylsäure/Ethylacrylat/ N-t-Butylacrylamid Terpolymere oder Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonat und Vinylalkanoat, insbesondere Vinylacetat/Crotonat/Vinylneodecanoat Copolymere sowie Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid Copolymere und deren Monoester.

[0032] Natürliche filmbildende Polymere oder daraus durch chemische Umwandlung hergestellte Derivate können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel ebenfalls eingesetzt werden. Bewährt haben sich Polysaccharide oder Gemische aus Oligo-, Mono- und Disacchariden (C-Pur® 01924 von Cerestar), chinesisches Balsamharz (Kolonphonium), Cellulosederivate wie Hydroxypropylcellulose mit einem Molekulargewicht von 30.000 bis 50.000 g/mol, oder Schellack in neutralisierter oder unneutralisierter Form.

[0033] Auch amphotere Polymere können in dem erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel eingesetzt werden. Amphotere Polymere besitzen im Molekül entweder sowohl freie basische Gruppen wie zum Beispiel Aminogruppen und freie saure Gruppen wie zum Beispiel Carbonsäure- oder Sulfonsäuregruppen und sind zur Bildung von inneren Salzen befähigt oder sie enthalten sowohl kationische Gruppen wie zum Beispiel quaternäre Ammoniumgruppen und anionische Gruppen wie beispielsweise Carboxylat- oder Sulfat- oder Sulfonatgruppen. Geeignet sind insbesondere Copolymere gebildet aus Alkylacrylamid, insbesondere Octylacrylamid, Alkylaminoalkylmethacrylat, insbesondere t-Butylaminoethylmethacrylate und zwei oder mehr Monomeren bestehend aus Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Ester, wie sie zum Beispiel unter dem Handelsnamen Resyn 28-4910 oder Amphomer LV-71 der Firma NATIONAL STARCH, USA erhältlich sind.

[0034] Desweiteren kann das erfindungsgemäße Mittel wasserlösliche oder wasserunlösliche Silikonverbindungen in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Gewichtsprozent, bevorzugt in einer Konzentration von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei flüchtige und nichtflüchtige Cyclomethicone und Dimethicone sowie Dimethicon-Copolyole. Beispiele sind: Polydimethylsiloxan (Dimethicon), α -Hydro- ω -hydroxypolyoxydimethylsilylen (Dimethiconol), cyclisches Dimethylpolysiloxan (Cyclomethicon), Trimethyl-(octadecyloxy)silan (Stearoxytrimethylsilan), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymer (Dimethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Hydroxyendgruppen (Amodimethicon), Monomethylpolysiloxan mit Laurylseitenketten und Polyoxyethylen- und/oder Polyoxypropylenendketten, (Laurylmethicon Copolyol), Dimethylsiloxan/Glykol Copolymeracetat (Dimethiconcopolyol Acetat) Dimethylsiloxan/Aminoalkylsiloxan Copolymer mit Trimethylsilylendgruppen (Trimethylsilylamodimethicon). Bevorzugte Silikonpolymere sind: Dimethicone, welche beispielsweise von der Firma Wacker, München, unter der Handelsbezeichnung Siloxane F-221 oder von der Firma Dow Corning Europe, Brüssel, unter der Handelsbezeichnung Dow Corning Fluid 200/0,65 cs vertrieben werden; Cyclomethicone, die beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Dow Corning 244 Fluid von der Firma Dow Corning Europe oder Abil® K4 von der Firma Goldschmidt vertrieben werden; Dimethiconole, die beispielsweise unter den Handelsbezeichnungen Silicone Fluid F-212 von der Firma Wacker oder Unisil® SF-R von der Firma UPI vertrieben werden.

[0035] Die vorstehend in Klammern angegebenen Bezeichnungen entsprechen der INCI Nomenklatur (International Cosmetic Ingredients), wie sie zur Kennzeichnung kosmetischer Wirk- und Hilfsstoffe bestimmt sind.

[0036] Auch Mischungen von Silikonpolymeren sind geeignet, wie z.B. eine Mischung aus Dimethicon und Dimethiconol, die beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Dow Corning 1403 Fluid von der Firma Dow Corning Europe

vertrieben wird.

[0037] Selbstverständlich kann das erfindungsgemäße Mittel auch weitere übliche kosmetische Zusätze, wie nichtfestigende, nichtionische Polymere, nichtfestigende, anionische Polymere und nichtfestigende, natürliche Polymere sowie deren Kombination in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 15 Gewichtsprozent; Parfümöle in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 5 Gewichtsprozent; Trübungsmittel wie z.B. Ethylenglykoldistearat, Styrol/PVP Copolymere oder Polystyrole in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 5 Gewichtsprozent; Netzmittel, Tenside oder Emulgatoren mit oder ohne Waschaktivität aus den Klassen der anionischen, kationischen, amphoteren oberflächenaktiven Substanzen wie Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Fettsäurealkanolamide in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 20 Gewichtsprozent; ferner Feuchthaltemittel, Farbstoffe, Lichtschutzmittel, Antioxidantien, Glanzgeber und Konservierungsstoffe in einer Menge von vorzugsweise 0,01 bis 10 Gewichtsprozent enthalten.

[0038] Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung

[0039]

8,00 g	Dinatrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat (REWOPOL® SB CS 50)
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
<u>77,00 g</u>	Wasser
100,00 g	

[0040] Das Mittel läßt sich ohne Hilfe eines Treibmittels mit einem Pumpschäumer zu einem feinporigen metastabilen Schaum verschäumen, der beim Einarbeiten ins Haar restlos zusammenbricht und dem Haar Glanz und Halt verleiht.

Beispiel 2: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung

[0041]

8,00 g	Dinatrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat (REWOPOL® SB CS 50)
5,00 g	Glycerin
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
<u>72,00 g</u>	Wasser
100,00 g	

Beispiel 3: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung

[0042]

8,00 g	Dinatrium Ricinoleamido MEA-Sulfosuccinat (REWODERM® S 1333)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
72,00 g	Wasser
<u>100,00 g</u>	

Beispiel 4: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung

[0043]

8,00 g	Dinatrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat (REWOPOL® SB CS 50)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 25 mol Ethylenoxid (Arlatone® G)
72,00 g	Wasser
100,00 g	

Beispiel 5: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung

[0044]

8,00 g	Dinatrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat (REWOPOL® SB CS 50)
5,00 g	Propylenglykol
12,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 25 mol Ethylenoxid (Arlatone® G)
1,00 g	Hydriertes Glyceryl Palmitat, ethoxyliert mit 200 mol Ethylenoxid (REWODERM® LI S 80)
74,00 g	Wasser
100,00 g	

Beispiel 6: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung

[0045]

8,00 g	Dinatrium PEG-5 Laurylcitrat Sulfosuccinat (REWOPOL® SB CS 50)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Cremophor® RH 455
72,00 g	Wasser
100,00 g	

Beispiel 7: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung

[0046]

8,00 g	Disodium PEG-4 Cocamido MIPA-Sulfosuccinate (REWOPOL® SBZ)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
72,00 g	Wasser
100,00 g	

Beispiel 8: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung

[0047]

8,00 g	Disodium Cocamido PEG-3 Sulfosuccinate (Beaulight® A 5000 S)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
1,00 g	Cremophor® EL
71,00 g	Wasser
<u>100,00 g</u>	

Beispiel 9: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung

[0048]

8,00 g	Disodium Laureth-3 Sulfosuccinate (Texapon® SB 3)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
72,00 g	Wasser
<u>100,00 g</u>	

Beispiel 10: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung

[0049]

8,00 g	Magnesium Laureth-11 Carboxylat (Akypo Soft® 100 MgV)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
72,00 g	Wasser
<u>100,00 g</u>	

Beispiel 11: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung

[0050]

8,00 g	Natrium Laureth-6 Carboxylat (Akypo Soft® 45 NV)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
72,00 g	Wasser
<u>100,00 g</u>	

Beispiel 12: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung**[0051]**

8,00 g	Natrium Laureth-11 Carboxylat (Akypo Soft® 100 BVC)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
1,00 g	Tween® 40
71,00 g	Wasser
<u>100,00 g</u>	

Beispiel 13: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung**[0052]**

8,00 g	Natrium Laureth-17 Carboxylat (Akypo Soft® 160 NV)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
72,00 g	Wasser
<u>100,00 g</u>	

Beispiel 14: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung**[0053]**

8,00 g	Natrium Laureth-13 Carboxylat (Miranate® LEC oder Sandopan® LS-24)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
1,00 g	Cremophor® EL
71,00 g	Wasser
<u>100,00 g</u>	

Beispiel 15: Haarbehandlungsmittel zur erleichterten Formgebung**[0054]**

8,00 g	Disodium PEG-4 Cocamido MIPA-Sulfosuccinate (REWOPOL® SBZ)
5,00 g	Propylenglykol
15,00 g	Hydriertes Rizinusöl, ethoxyliert mit 40 mol Ethylenoxid (Cremophor® RH 410)
1,00 g	Surfactant 193 (Dimethicone Copolyol)
71,00 g	Wasser
<u>100,00 g</u>	

Beispiel 16: Vergleich verschiedener Tensidarten

[0055] Die folgenden Zusammensetzungen wurden auf ihre fachlichen Eigenschaften hin untersucht. Beurteilt wurden die Verschäumbarkeit mit Hilfe eines Pumpschäumers, Schaumqualität 15 Sekunden nach dem Verschäumen, unerwünschtes Nachschäumen beim Einarbeiten ins Haar, Haltbarkeit der Frisur und Glanz. Die Benotung erfolgte durch die Bewertung der Einzelkriterien von 5 unabhängigen Personen, wobei die Note 1 sehr gut und die Note 6 unbrauchbar bedeutet.

[0056] Alle Angaben beziehen sich auf Aktivgehalt in der Rezeptur.

10 Verwendete Rohstoffe:

[0057]

- (1) Arlatone® G
- (2) Rewoderm® S 1333
- (3) Ampho Betain AM®
- (4) Texapon® N 70
- (5) Oramix® NS 10

Tabelle 1

Aktivgehalt Tensid plus Emulgator konstant (außer F).						
	A	B	C	D	E	F
PEG-25 Hydrogenated Castor Oil (1)	25	18	18	18	18	18
Disodium Ricinoleamido MEA-Sulfosuccinate (2)	0	7	0	0	0	0
Cocamodopropylbetain (3)	0	0	7	0	0	0
Laurylethersulfat 28% (4)	0	0	0	7	0	0
Decyl Glucoside (5)	0	0	0	0	7	0
Glycerin 86%	5	5	5	5	5	5
Wasser	70	70	70	70	70	77

Tabelle 2

Bewertung der fachlichen Eigenschaften						
	A	B	C	D	E	F
Verschäumbarkeit	3	1	2	3	3	2
Schaumqualität nach 15 Sekunden	4	2	2	2	3	2
Nachschäumen beim Einarbeiten	1	1	6	6	6	1
Halt der Frisur	1	1	4	3	3	4
Glanz	2	1	6	6	6	4

[0058] Bei dem Kriterium "Schaumqualität nach 15 Sekunden" erhält ein Schaum eine gute Bewertung, wenn er 15 Sekunden nach der Entnahme und vor Einarbeitung in das Haar möglichst feinporig und möglichst wenig zusammengefallen ist. Muster C, D und E schäumten beim Einarbeiten ins Haar sehr stark nach (Shampoo Effekt), sodaß ein Reinigen der Haare nötig wurde.

[0059] Die dem erfindungsgemäßen Mittel entsprechende Rezeptur B verbessert die fachlichen Eigenschaften der

nur aus einem nichtionischen Tensid bestehenden Rezeptur A in wesentlichen Punkten und besitzt keine Nachteile der Rezepturen C, D und E.

[0060] Werden die Rezepturen B, C, D und E mit einer Rezeptur F verglichen, bei der der Aktivgehalt an Arlatone® G demjenigen der Rezepturen B bis E entspricht, so kann man feststellen, daß Halt und Glanz der Frisur, welche mit dieser Rezeptur behandelt wurden, schlechter sind als diejenigen, welche mit Rezeptur B behandelt wurden.

Patentansprüche

1. Mittel zur Haarbehandlung bestehend aus

(A) einer einphasigen Zusammensetzung enthaltend

(a1) mindestens ein anionisches, eine Carboxylatgruppe enthaltendes Tensid und

(a2) mindestens einen nichtionischen Emulgator in Kombination mit

(B) einer Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung (A).

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (a1) ein Sulfosuccinat-Tensid ist.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (a1) die allgemeine Formel (I) aufweist

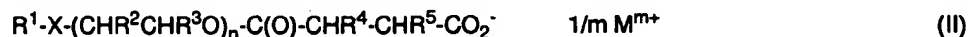


wobei -X- für -COO-, -CONH-, -O- oder -NH- steht; -Y- für eine Alkylengruppe oder -Y-CO₂⁻ für eine Sulfosuccinatgruppe steht; R¹ für eine gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppe, die mit Hydroxygruppen substituiert sein kann oder R¹-X für eine alkoxylierte oder nichtalkoxylierte Alkylcitratgruppe steht; R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für eine Methylgruppe stehen; n den Alkoxyierungsgrad bedeutet, der zwischen 0 und 20 liegt; M für ein oder mehrere, die negativen Ladungen des Anions neutralisierende Gegenionen steht und m die Wertigkeit des Gegenions M bedeutet.

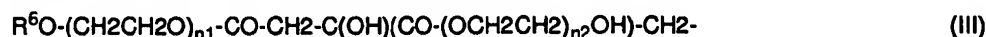
4. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (a1) ausgewählt ist aus Sulfosuccinaten, Sulfosuccinamaten, carboxylierten Fettalkoholethoxylaten oder carboxylierten Fettsäureamidethoxylaten oder deren Gemischen.

5. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (a1) ausgewählt ist aus

- Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



- Alkylcitraten der allgemeinen Formel (III)



- Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)



wobei R¹ und R⁶ für gesättigte oder ungesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit Hydroxygruppen substituiert sein können, stehen; R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder für eine Methylgruppe stehen, wobei mindestens einer der Reste R² und R³ Wasserstoff bedeutet; n den Alkoxyierungsgrad bedeutet, der zwischen 0 und 20 liegt; M für ein oder mehrere, die negativen Ladungen des Anions neutralisierende Gegenionen steht und m die Wertigkeit des Gegenions M bedeutet; -X- bei Formel (II) für -COO-, -CONH- oder -NH- und bei Formel (IV) für -COO-, -CONH- oder -O- steht; die Reste R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff oder SO₃⁻ bedeuten, wobei minde-

stens einer der beiden Reste Wasserstoff bedeutet; n1, n2 und n3 den Alkoxyierungsgrad bedeuten, der jeweils zwischen 0 und 10 liegt.

- 5 6. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (a1) in einer Menge von 0,1 bis 30 Gewichtsprozent vorliegt.
- 10 7. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (a2) ausgewählt ist aus ethoxylierten Fettsäuren, ethoxylierten ein- oder mehrwertigen Alkoholen, ethoxyliertem, hydrierten oder nicht hydriertem Rizinusöl, Glyceridalkoxylaten, Fettsäureglyceridpolyalkylenglykolethern, Fettsäurepartialglyceridpolyalkylenglykolethern, Polyglykolamiden, ethoxylierten oder nicht ethoxylierten Fettsäurezuckerestern und Partialglyceriden.
- 15 8. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente (a2) in einer Menge von 0,1 bis 40 Gewichtsprozent vorliegt.
- 20 9. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtung (B) ein Pumpschäumer ist.
10. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung (A) in einer transparenten und einphasigen Form vorliegt.
- 25 11. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in einer transparenten Verpackung vorliegt.
12. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens einen mehrwertigen Alkohol enthält.
- 30 13. Mittel nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es frei ist von chemischen Treibmitteln.
14. Verwendung eines anionischen, eine Carboxylatgruppe enthaltenden Tensids zur Herstellung einer transparenten, einphasigen, mittels einer mechanischen Vorrichtung verschäumbaren Zusammensetzung.
- 35 15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das eine Carboxylatgruppe enthaltende Tensid ein Sulfosuccinat-Tensid ist.
16. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das eine Carboxylatgruppe enthaltende Tensid die allgemeine Formel (I) gemäß Anspruch 3 besitzt.

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 966 950 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
22.08.2001 Patentblatt 2001/34

(51) Int Cl.7: **A61K 7/11, A61K 7/50**

(43) Veröffentlichungstag A2:
29.12.1999 Patentblatt 1999/52

(21) Anmeldenummer: **99110739.2**

(22) Anmeldetag: **04.06.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder: **Wella Aktiengesellschaft**
64274 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• **Irrgang, Bernhard Dr.**
1713 St. Anton (CH)
• **Karlen, Thomas Dr.**
3013 Bern (CH)

(30) Priorität: **26.06.1998 DE 19828643**

(54) **Einphasiges, schaumförmiges Haarbehandlungsmittel zur Erzielung eines Pomadeneffektes**

(57) Es wird ein Mittel zur Haarbehandlung beschrieben, bestehend aus

(A) einer einphasigen Zusammensetzung enthaltend

(a1) mindestens ein anionisches, eine Carboxylatgruppe enthaltendes Tensid und

(a2) mindestens einen nichtionischen

Emulgator in Kombination mit

(B) einer Vorrichtung zum Verschäumen der Zusammensetzung (A).

Das Mittel läßt sich auch ohne Treibgas ausgezeichnet verschäumen und läßt sich ohne störendes Nachschäumen gut in das Haar einarbeiten. Es verleiht der Frisur eine gute Formbarkeit, einen langanhaltenden Glanz und einen langanhaltenden weichen Griff.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 11 0739

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 559 375 A (UNILEVER PLC ;UNILEVER NV (NL)) 8. September 1993 (1993-09-08) * Seite 7, Zeile 20-55; Anspruch 1; Tabelle II *	1-6	A61K7/11 A61K7/50
X	EP 0 681 832 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 15. November 1995 (1995-11-15) * Ansprüche 1,3 *	1-8	
E	EP 1 043 010 A (JOHNSON & JOHNSON MEDICAL K K) 11. Oktober 2000 (2000-10-11) * Anspruch 1 *	1-6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			A61K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 5. Juli 2001	
		Prüfer Beyss, E	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
<p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 0739

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-07-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0559375 A	08-09-1993	AT 169495 T	15-08-1998
		AT 156008 T	15-08-1997
		AU 671614 B	05-09-1996
		AU 3380993 A	02-09-1993
		AU 671434 B	29-08-1996
		AU 3381293 A	02-09-1993
		BR 9300661 A	28-09-1993
		BR 9300691 A	28-09-1993
		CA 2090089 A	28-08-1993
		CA 2090216 A	28-08-1993
		DE 69312531 D	04-09-1997
		DE 69312531 T	22-01-1998
		DE 69320227 D	17-09-1998
		DE 69320227 T	24-12-1998
		EP 0562720 A	29-09-1993
		ES 2121942 T	16-12-1998
		JP 6009350 A	18-01-1994
		JP 6040850 A	15-02-1994
		KR 9602628 B	24-02-1996
		KR 9701645 B	13-02-1997
		US 5490955 A	13-02-1996
		ZA 9301329 A	25-08-1994
		ZA 9301330 A	25-08-1994
EP 0681832 A	15-11-1995	DE 4416566 A	16-11-1995
		JP 8048618 A	20-02-1996
		US 5965502 A	12-10-1999
EP 1043010 A	11-10-2000	JP 2000169884 A	20-06-2000
		AU 6441899 A	15-06-2000
		BR 9907484 A	19-12-2000
		CN 1259339 A	12-07-2000
		US 6169060 B	02-01-2001